

⑤① Int. C1.  
C 08 g 17/08  
C 08 g 17/013  
B 01 j

⑤② 日本分類  
26(5)D 12  
26(5)C 101.21  
13(9)G 112

⑤⑨ 日本国特許庁

⑤⑪ 特許出願公告  
昭48-10385

# 特許公報

⑤⑫ 公告 昭和48年(1973)4月3日

発明の数 1

(全4頁)

1

## ⑤④ ポリエステルの製造方法

⑤⑪ 特 願 昭43-69343

⑤⑫ 出 願 昭43(1968)9月25日

⑤⑬ 発明者 島武男

岩国市山手町3の1の3

同 浦崎隆徳

岩国市桂町2の10の18

同 岡歎

岩国市山手町1の24の6

⑤⑭ 出願人 帝人株式会社

大阪市北区梅田1

⑤⑮ 代理人 弁理士 悅熊弘穂

## 発明の詳細な説明

本発明はポリエステルの製造方法、特に色調良好で透明性の優れたポリエステル、特に衣料用並びに工業用繊維、フィルム、成型用材料等の製造に適したポリエステルの製造方法に関するものである。

今日工業的に製造されているポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸又はテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとを直接エステル化反応又はエステル交換反応せしめてビス-(2ヒドロキシル)テレフタレート及び/又はその低重合体を得る第一段階の反応と、更にこれらを高温真下に重縮合反応せしめて高重合度ポリエステルに導く第二段階の反応とから製造されている。この第一段反応、第二段反応は共に高温で、且つ或る種の触媒を何らかの形で用いて行なつてある。そして用いた触媒の種類及び量によつて得られたポリエステル重合体の品質及び製造に要する時間に著しい差が認められる場合が多い。

従来、第一段のグリコールエステル製造反応に際しては酢酸亜鉛、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マンガン、ギ酸マンガン、酢酸鉛、酢酸

2

マグネシウム、亜鉛アセチルアセトナートなどの有機酸の金属塩又は金属キレート化合物、リチウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム等の水素化物、アルコラート、水酸化物等が触媒とし

て添加使用される。しかしながら、これらのグリコールエステル製造の際の触媒は一般に第二段の高温、高真空中での重合反応に際して反応系中の不純生成物の影響により重合体に黄色系の着色や触媒の変質によると考えられる濁りを発生しやすく、得られた製品の商品価値を著しく減じるため、これらの防止は工業的にみて極めて重要と考えられる。

従来、この様な目的のために前記第一段反応終了後リン酸、亜リン酸、亜リン酸トリフェニルなどの有機又は無機リン化合物が添加されている。

しかしながらこれらの添加剤は得られる重合体の軟化点を低下させたり、灰色の着色を発生せしめたりする等の欠点を有しており、特に従来最も優れた重合触媒として知られている三価のアンチモ

ン触媒を用いた場合でも、三価アンチモンの還元により生じたアンチモン金属に由来すると考えられる緑灰色のくすんだ色調が生じ、市場より高品質の製品を要求される衣料用繊維用ポリエステルの場合大きな欠点と考えられる。特にこの傾向は

重縮合時間が長時間にわたつた場合(150分以上)や三価のアンチモン触媒量を増加させた場合に著しい。この濁りは触媒が変質を受けたことに起因すると考えられ、反応速度的にも不利である他、不活性化された触媒の系に対する溶解度の低下から紡糸時における紡糸性不良等の後工程でのトラブルの原因にもなりかねない。

このため従来より重合後半に過マンガン酸カリなどの酸化剤を添加する方法(F.P1471776号明細書参照)や重合時に硫黄化合物を添加する方法などが提案されている(特公昭42-4995号公報参照)。しかしこれらの方法によつても三価のアンチモン化合物の使用量が多い場合及び反

応時間が長くなつた場合には充分に着色防止の効果が発揮されないばかりでなく、かえつて着色防止剤の分解によると思われる黄色着色が認められる。従つてこれらの方針によつて透明性、色調共に良好で且つ充分に重合度の高いポリエスチルを5 製造することは困難であつた。

本発明者らはこれらの問題点の解決について鋭意研究の結果、ポリエスチル製造時の重合触媒として四価のアンチモン化合物、特に四酸化アンチモンを用いた場合には長時間の高温反応によつて10 もポリエスチルに緑灰色のくすみが認められず、無色で透明性の良好な高重合度のポリエスチルが得られることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明方法はテレフタル酸を主たる酸成分とする二官能性カルボン酸又はそのエスチル形15 成性誘導体とエチレングリコールを主たるグリコール成分とするグリコール又はそのエスチル成形性誘導体とを反応せしめ、次いで得られた反応生成物を重合反応せしめてポリエスチルを製造するに際して四酸化アンチモンを重合触媒として使用することを特徴とするポリエスチル類の製造方法である。

本発明方法において言うポリエスチルはポリエチレンテレフタレートを主たる対象物とするが、その酸成分としてテレフタル酸80モル%以上と25 例えればイソフタル酸、フタル酸、アジピン酸、セバチン酸、P-ヒドロキシ安息香酸、P- $\alpha$ -ヒドロキシ安息香酸、 $\alpha$ -ヒドロキシカプロン酸の様な二官能性酸の一種又は二種以上の20モル%以下とからなる混合物を使用してもよく、グリコール成分としてエチレングリコール80モル%以上と例えればトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール(1.4)、2.2-4.4-テトラメチルシクロブタンジオール(2.4)、ハイドロキノン等35 の様なジオール化合物の一種又は二種以上の2.0モル%以下とからなる混合物を使用してもよい。

本発明方法において使用する四酸化アンチモンの添加量は特に制限はないが、反応系に対する溶解性及び触媒の有効利用という点から考えてポリエスチル中の全酸成分に対して通常1.0モル%以下特に0.001~0.1モル%の範囲が好ましい。

四酸化アンチモンの添加時期は重合反応完了前ならどの時点において添加してもよいが反応系

に対して充分な溶解度を持たせ、かつ重縮合反応において効果的に利用する目的からは特に重縮合反応の初期以前に添加するのが最も望ましい。四酸化アンチモンの添加方法は、従来公知乃至は既に実施されている各種の添加方式はそのまま利用可能であるが、四酸化アンチモンの反応系に対する溶解度が三酸化アンチモンに比して小さい事を考慮すると、あらかじめエチレングリコールに加圧加熱下で溶解させたものを用いると特に効果が大である。

本発明方法においては、従来ポリエスチルの製造において使用されている公知の添加剤、例えは亜りん酸、トリフェニルfosfエイトなどと共に使用することも出来る。更に、他の公知のエスチル交換触媒、重合触媒、例えはLi, Na, K, Cs, Ca, Mg, Be, Sr, Ba, Zn, Cd, B, Al, Pb, Mn, Fe, Co, Sb, Sn, Si, La, Nd, Ti, Zr, Ce等の金属を含む化合物又は単体と併用して効果を上げることも出来る。特に本発明においては四酸化アンチモンを三酸化アンチモンと併用することによつて迅速に白度良好のポリエスチルを得ることができる。

本発明によれば色調、透明性共に著しく優れた高重合度ポリエスチルが極めて容易に得られる優れた効果を奏するものである。

次に実施例を挙げて本発明を説明する。本発明方法においていう重合体の極限粘度はオルソクロルフェノール重合体を100°Cで90分間を要してとかし、オストワルド粘度計を用いて35°Cで測定したものである。又、白度測定用サンプルについては、140°Cで4時間放置し、完全に結晶化させるものを用いて、ハンター型色差計により白度を求めた。

#### 実施例 1

ジメチルテレフタレートに対し、222モル%のエチレングリコール、触媒として酢酸カルシウム-水塩0.1モル%を用いてエスチル交換反応を行なわしめた後、四酸化アンチモン0.03モル%をエチレングリコール20モル%に250°Cで加圧溶解させた触媒溶液を加え、更に0.1モル%のリン酸の水溶液を加えて重合を行なつた。30分間は常圧、30分間は15mmHgの減圧、更に0.1mmHgの減圧下に保ち反応を行なつた。反応温度は徐々に277°Cにまで上昇せしめた。高真

空下での反応開始後 120 分においてサンプリングを行ない極限粘度、白度、軟化点の測定を行なつた。

結果は表 1 に示す。(表中、L, a, b はハントー色差計を用いて求めた値であり、

L . . . 反射率を % で示す。

a . . . 緑→赤 高い値は赤味が強い事を示す。

b . . . 青→黄 高い値は黄味が強い事を示す。

表 1

実験番号	触媒モル%	極限粘度	軟化点	L	a	b
実施例 1	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.03	0.64	260.0	78.0	-0.8	0.7
2	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.03	0.60	259.5	75.0	-0.9	1.3
3	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.03 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.02	0.87	260.5	76.0	-0.8	1.0
4	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.05	0.71	259.5	73.5	-0.6	1.3
比較例 1	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.03	0.70	262.5	69.6	-0.9	0.8
2	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.03	0.77	261.2	66.0	-0.9	1.1
3	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.03 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.02	0.92	262.3	59.5	-1.1	0.7

## 実施例 2

ジメチルテレフタレートに対し、222モル%のエチレングリコール、触媒として酢酸カルシウム一水塩 0.1 モル%、四酸化アンチモン 0.03 モル%を用いてエステル交換反応を行なわしめた後、277°C に徐々に反応温度をあげて重合を行なつた。30 分間常圧、30 分間 15 mmHg の減圧下で反応した後、更に 0.1 mmHg の減圧下で反応を継続した。0.1 mmHg の高真空中での反応開始後 120 分の時点でサンプリングを行ない、各測定値を求め結果を表 1 に示した。

## 実施例 3

ジメチルテレフタレートに対し 222 モル% のエチレングリコール、触媒として酢酸カルシウム一水塩 0.1 モル%、四酸化アンチモン 0.03 モル%

30 % を用いてエステル交換反応を行なわしめた後、30 分間常圧、30 分間 15 mmHg の減圧下に反応を行ない反応温度を徐々に 277°C に上昇せしめた。15 mmHg で 30 分間反応を続けた所で真空を窒素ガスを導入する事により破り、0.02 モル% の三酸化アンチモンを添加した。再び系を減圧下に導き 0.1 mmHg の高真空中で 120 分間反応し、サンプリングを行ない、各測定値を求め結果を表 1 に示した。

## 実施例 4

ジメチルテレフタレートに対し、222モル%のエチレングリコール、触媒として酢酸カルシウム一水塩 0.1 モル% を用いてエステル交換反応を行なわしめた後、四酸化アンチモン 0.05 モル% をエチレングリコール 30 モル% に 250°C で加

熱、加圧溶解させた触媒溶液を加え、更に0.1モル%のリン酸の水溶液を加えて重合を行なつた。常圧30分間、15mmHgの減圧下30分、0.1mmHgの減圧下120分の反応を行つた時点における各測定値を表1に示した。四酸化アンチモンの使用量を増すとポリエステル色調のL値が低下する傾向にある。

## 比較例 1

実施例1と同様の反応条件、反応操作で四酸化アンチモン0.03モル%の代りに三酸化アンチモン0.03モル%を用いた場合の各測定値を表1に示した。

## 比較例 2

実施例2と同様の反応条件、反応操作で四酸化アンチモン0.03モル%の代りに三酸化アンチモン0.03モル%を用いた場合の各測定値を表1に示した。

## 比較例 3

実施例3において、エステル交換反応前に四酸化アンチモン0.03モル%を添加する代りに三酸化アンチモン0.03モル%を添加する他は全く実施例3と同様に反応を行なつた。各測定値を表1に示した。

## 比較例 4

実施例1における四酸化アンチモンの代りに三酸化アンチモンと五酸化アンチモンとを夫々0.015モル%使用する以外は実施例1と同様に

反応を行なつた。得られたポリエステルは極限粘度0.67、軟化点260℃、色調L=725、a=-0.8、b=0.8であつた。

実施例1に比べてL値の低いポリエステルが得られる好ましくない。

## 比較例 5

実施例1における四酸化アンチモンの代りに五酸化アンチモンを0.030モル%使用する以外は実施例1と同様に反応を行なつた。得られたポリエステルは極限粘度0.65、軟化点258.9℃、色調L=75.0、a=-0.8、b=+2.0であつた。

## ⑤特許請求の範囲

1 テレフタル酸を主たる酸成分とする二官能性カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とエチレングリコール成分とするグリコール又はそのエステル形成性誘導体とを反応せしめ、次いで得られた反応生成物を重合反応せしめてポリエステルを製造するに際して、四酸化アンチモンを重合触媒として使用することを特徴とするポリエステル類の製造方法。

## ⑥引用文献

特公 昭39-6397

実施例1における四酸化アンチモンの代りに三酸化アンチモンと五酸化アンチモンとを夫々0.015モル%使用する以外は実施例1と同様に

25 化学大辞典4 四酸化二アンチモンの項 昭35

9.30 第277頁 共立出版株式.

会社発行